

STN Tokyo

AB JP 62103190 A UPAB: 19930922

Medium contains a recording layer contg. an organic dye of formula(I). In (I), R1 = 1-6C alkyl, aralkyl or phenyl; A = gp. of formula (II) or (III); R2 = H, alkyl, halogen or gp. of formula (IV); ph = phenyl, X = anion selected from perchlorate, fluoroborate, bromide, iodide, chloride, p-toluenesulphonate; Y = -R3OH, -R3COOH, -R3COR4, -CH(R3)ph; gp. of formula (V) or (VI); R3 = 1-20C alkyl; R4 = 1-18C alkyl or phenyl, ph = phenyl; Z =benzene ring added to the benzene ring of the indole.

The recording layer opt. contains binder, other dye, amine cpd. or dithiolate metal complex to prevent deterioration of optical characteristics, etc.. The binder is, e.g., (co)polymer of acrylic acid, ethylene, carbonate or epoxy.

USE/ADVANTAGE - The recording medium can be read and written to by laser, esp. semiconductor laser. The medium has high reflectivity and high stability to regenerating light, sunlight and moisture.  
0/0

=> end

ALL L# QUERIES AND ANSWER SETS ARE DELETED AT LOGOFF

LOGOFF? (Y)/N/HOLD:Y

COST IN JAPANESE YEN

SINCE FILE	TOTAL
ENTRY	SESSION
1296	1323

FULL ESTIMATED COST

STN INTERNATIONAL LOGOFF AT 10:57:02 ON 18 MAR 2005

**THIS PAGE BLANK (USP 10,**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-103190

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月13日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

7447-2H  
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 光情報記録媒体

⑮ 特 願 昭60-243371

⑯ 出 願 昭60(1985)10月30日

⑰ 発 明 者 菅 野 敏 之 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリジナル光学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 渡 辺 均 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリジナル光学工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 浜 西 広 平 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリジナル光学工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 オリジナル光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 坪 井 淳 外2名

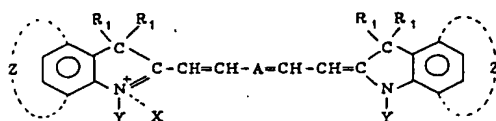
明 細 書

1. 発明の名称

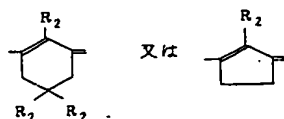
光情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

一般式

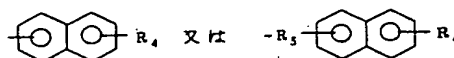


[但し、式中の炭素数1～6のアルキル基、アラルキル基又はフェニル基、Aは



[R2: 水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又は-N<sub>ph</sub> (ph: フェニル基)], Xはパークロレート、フルオロパレート、アイオダイド、クロライド、ブロマイド、p-トルエンスルフォネートから選ばれる陰イオン、Yは-R3OH、-R3COOH、

-R3COR4、-CH(R3)ph、



(R3: 炭素数1～20のアルキル基、R4: 炭素数1～18のアルキル基又はフェニル基、ph: フェニル基)、Zはインドールを構成するベンゼン環に付加されるベンゼン環を示す)にて表わされる有機色素を含む記録層を有することを特徴とする光情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、レーザ、特に半導体レーザによる書き込み、再生記録がなされる光メモリ媒体に関する。

[従来技術および問題点]

一般に光ディスクは、基板上に設けた薄膜記録層に形成された光学的に検出可能な小さな(例えば約1μm)ピットをらせん状又は円形のトラック形態にして高密度情報を記憶することができる。この様なディスクに情報を書き込むに

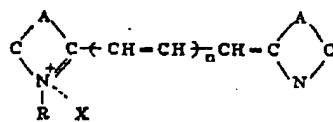
は、レーザ感応層の表面に集束したレーザを走査し、このレーザ光線が照射された表面のみにピットを形成し、このピットをらせん状又は円形トラック等の形態で形成する。この感応層はレーザエネルギーを吸収して光学的に検出可能なピットを形成できる。例えばヒートモード記録方式では記録層がレーザエネルギーを吸収してその照射部分が局部的に加熱され融解蒸発あるいは凝集等の物理的変化を起こし非照射部分との間に光学的差異(反射率、吸収率等)を生じさせて読み取ることによって検出される。このような光記録媒体としてこれまでアルミニウム蒸着膜などの金属薄膜、ビスマス薄膜、テルル系薄膜やカルコゲナイド系非晶質ガラス膜などの無機物質が提案されている。

これらは、蒸着法、スパッタ法などにより薄膜が得られ、近赤外域でも光吸収を有するため半導体レーザが使用できるという長所があるが、反面反射率が大きく熱伝導率が大きく比熱も大きいという欠点がある。特に反射率が大きいと

造的に近赤外に吸収波長をもたせることが可能であり、しかも溶剤に対する溶解性及び融点が低い等の長所を有することから多く検討がなされている。反面、光劣化、熱に対して不安定及び湿度劣化等があり、長期保存性及び再生安定性(読み出し光に対する安定性)等に問題があると従来言われており、これらの問題について種々の改良案が出されている。具体的には、記録層上に保護膜を設けること(特開昭55-22961、57-66541)、酸素による退色防止物質を混合すること(特開昭59-55705)、長波長域に光吸収を有する金属錯体を形成すること(特開昭59-215892)等が提案されている。しかしながら、これらの提案によっても問題を十分に解決してみえず、更に添加剤による成膜性や反射率、吸収率の低下という問題が生じる。

こうしたことから、記録密度及び反射性の点より下記一般式に示すシアニン系色素を用いた塗布型記録媒体が注目されている。

いうことは、レーザ光のエネルギーを有効に利用できないので記録に要する光エネルギーが大きくなり、大出力レーザ光源を必要とする。その結果、記録装置が大型かつ高価になると云う欠点がある。また、テルル、ビスマス、セレン等の薄膜では毒性を有するという欠点がある。このような事から、近年吸収性の選択ができ、吸収率が大きく熱伝導が小さく、生産性が良く且つ毒性が低いことから色素薄膜を記録層として適用した光学メモリ媒体の研究提案がなされて来ている。代表的色素としてはシアニン系色素(特開昭58-112790)、アントラキノ系色素(特開昭58-224448)、ナフトキノ系色素(特開昭58-224793)及びフタロシアニン系色素(特開昭60-48396)等があり、これらを単独又は自己酸化性樹脂との併用から成る化合物をスピナー塗布ディッピング法、プラズマ法又は真空蒸着法等により、基板上に形成した光記録媒体である。この色素薄膜系は上記長所を有し、特にシアニン系色素は構



(但し、式中のAはO, S, Se, C, Xはハロゲン陰イオン,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , Rはアルキルを示す)

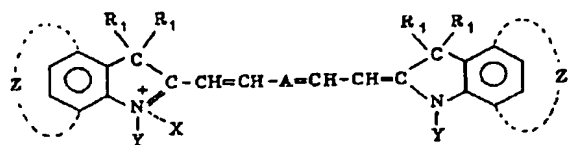
しかしながら、上記一般式で表わされるシアニン系色素についても成膜性、熱光安定性に欠けるという本質的な問題を有する。成膜性については、メチン連鎖数(n)の増加により溶剤溶解性が低下すること、両端の複素環の種類及び置換基の種類により溶解性が変わることが知られている。熱光安定性については、メチン連鎖数が増加する程、熱、光に対して不安定になり、酸化劣化も起こり易くなること、複素環の種類により熱、光に対する安定性が異なることが知られている。

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高い反射率と高い記録感度を有し、光学的信号

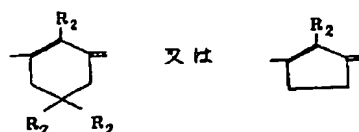
の書き込み、再生を安定して行なうことが可能で、かつ再生時の光や日光、湿度に対する安定性の高い無公害の光情報記録媒体を提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

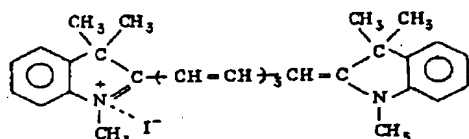
本発明は、一般式



(但し、式中の炭素数1～6のアルキル基、アルキル基又はフェニル基、Aは

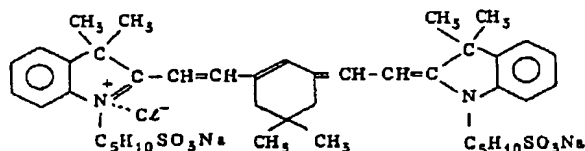


( $R_2$ :水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又は $-\text{N}(\text{ph})_2$  (ph:フェニル基))、Xはパークロレート、フルオロガレート、アイオダイド、クロライド、ブロマイド、p-トルエンスルホネ



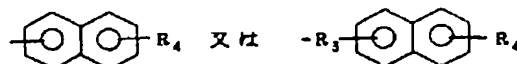
のようなメチン連鎖のみから形成される有機色素に比べて耐保存性、再生劣化特性に優れた記録層を形成できる。前記シクロ環又はペンタ環に導入される $R_2$ は、既述のとおりであるが、特にハロゲン原子又はアルキル基が好ましい。

また、本発明に用いる有機色素は、インドールを構成するベンゼン環にZとしてのベンゼン環を付加させることにより、特開昭58-194595号に開示された、例えば



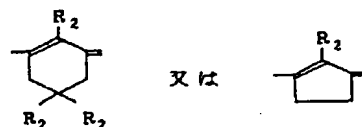
のようなインドールを構成するベンゼン環が未置換もしくはアルキル基で置換された有機色素

ートから選ばれる陰イオン、Yは $-\text{R}_3\text{OH}$ 、 $-\text{R}_3\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_3\text{COR}_4$ 、 $-\text{CH}(\text{R}_3)\text{ph}$ 。



( $R_3$ :炭素数1～20のアルキル基、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、 $R_4$ :炭素数1～18のアルキル基、好ましくは炭素数1～8のアルキル基、又はフェニル基、ph:フェニル基)、Zはインドールを構成するベンゼン環に付加されるベンゼン環を示す)にて表わされる有機色素を含む記録層を有することを特徴とするものである。

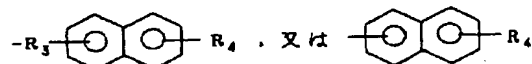
本発明に用いる有機色素は、メチン連鎖中に



で表わされるシクロ環又はペンタ環を導入することにより、特開昭59-85791号に開示された

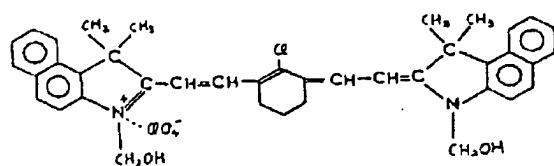
に比べて疎水性が高められ、耐環境性の要素の1つである耐湿性を向上できる。

更に、本発明に用いる有機色素は、インドールにYを導入した構造であるが、このYはN原子上の電子密度に影響を与え、耐熱湿性、再生劣化特性と関連があり、一方溶剤溶解性、成膜性にも関与している。Yとして $-\text{CH}(\text{R}_4)\text{ph}$ 、

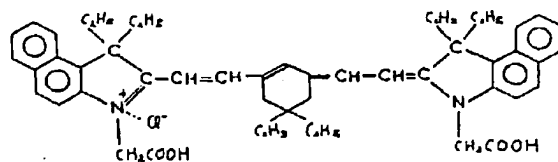


を用いた場合には、比較的耐湿性、耐熱性に優れ、Yとして $-\text{R}_3\text{OH}$ 、 $-\text{R}_3\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_3\text{COR}_4$ を用いた場合には溶剤溶解性、成膜性が良好となる。このため、記録媒体の構成、目的によりYの置換基を選択すればよい。

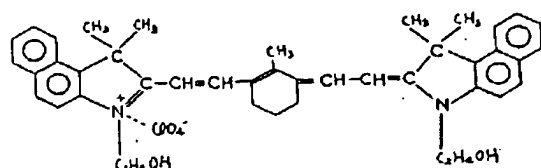
上記一般式にて表わされる有機色素を具体的に例示すると、下記構造式(1)～(4)に示すものが挙げられる。



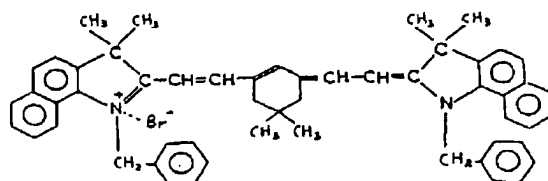
--- (1)



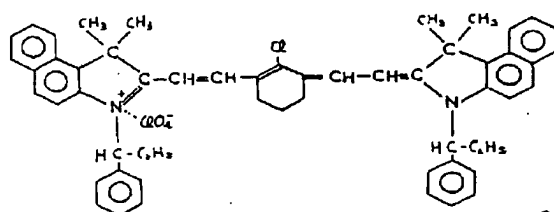
--- (3)



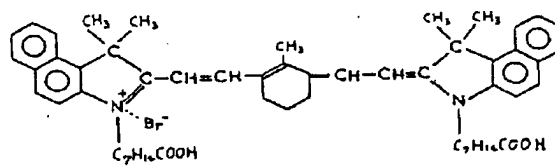
--- (2)



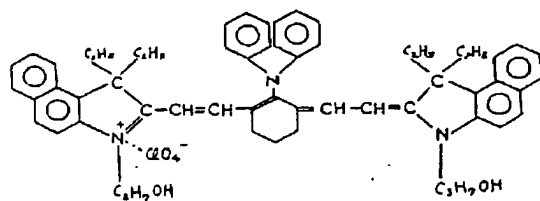
--- (4)



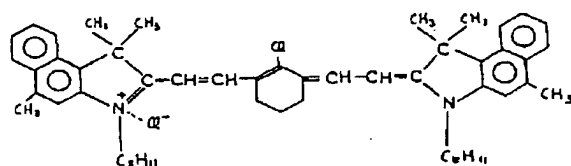
--- (5)



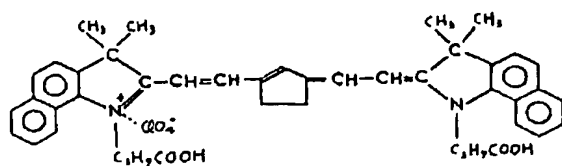
--- (7)



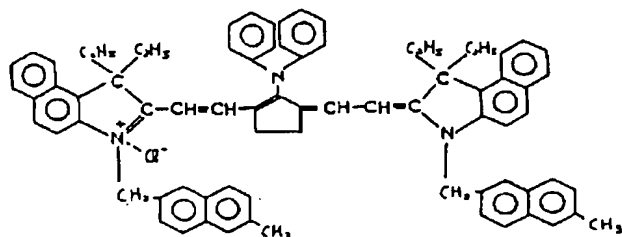
--- (6)



--- (8)



--- (9)



--- (10)

ング樹脂としては、例えばアクリル、エステル、ニトロセルロース、エチレン、プロピレン、カーボネート、エチレンテレフタレート、エポキシ、ブチラール、塩化ビニル、酢酸ビニル、ステレン等の単独重合体、これらの共重合体等を挙げることができる。

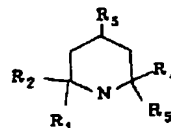
また、上記バインダ樹脂の代りに他の色素を混入させるか、又は色素層を重ねた多層構造にすることによって成膜性の向上や耐熱、耐湿、耐光性を向上させることができ、ひいては高密度、高感度で再生劣化等のない耐久性の優れた光情報記録媒体を得ることができる。この場合、他の色素を混入して耐熱性、耐湿性、耐光性を向上させることも可能である。ここに用いる色素としては、例えばシアニン色素、メロシアン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン系色素、フタロシアニン系色素等を挙げることができる。

例えば下記一般式(A)、(B)にて表わされるアミン化合物や下記一般式(C)にて表わされるジチオ

上記一般式で表わされる色素を含む記録層は、該色素を酢酸エタール、トルエン、アセトン、メチルイソブチルケトン、塩化メチレン、アルコール等の溶剤に溶解してスピンナー法、ディッピング法、ドクターブレード法、ロールコート法等により基板上に薄膜を形成することにより得られる。この記録層の厚さは、薄い程、記録感度が高くなるが、反射率が膜厚に依存するため、10 nm ~ 1000 nm、好ましくは30 nm ~ 500 nmの範囲にすることが適切である。また、基板としてはガラス、プラスチック、金属等の一般に用いられるものが使用可能であるが、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミドのフィルムでもよい。

記録層は上述した方法により形成される。更に色素にバインダ樹脂を1 ~ 40重量部、好ましくは3 ~ 20重量部添加することにより、膜形成することができ、成膜性、耐熱性、耐湿性を向上させることができる。ここに用いるパイ

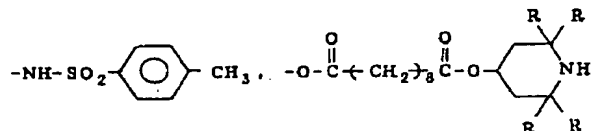
レート金属錯体を添加し、光、酸素、水分による記録層の光学特性の劣化を防止することも可能である。



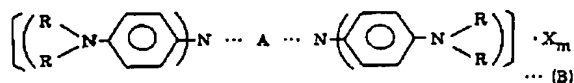
..... (A)

但し、式中の  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  は炭素数1 ~ 6

のアルキル基、 $R_3$  は  $-O-C(=O)-R$ 、 $-O-R$ 、 $-N<\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}$

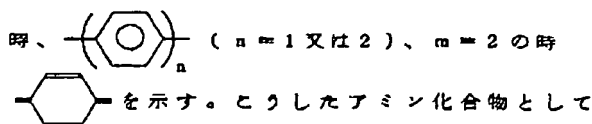


で、 $R$  は炭素数1 ~ 6のアルキル基を示す。

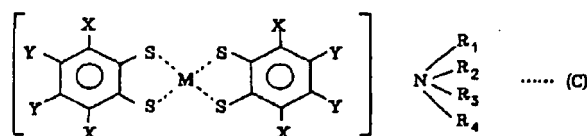


但し、式中の  $R$  は水素原子又は炭素数1 ~ 6のアルキル基、 $X$  は過塩素酸イオン、弗化硼素酸

イオン、ヘキサフルオロ酸イオン等の陰イオン、 $m$  は 0 又は 1, 2 の整数、 $A$  は前記  $m=0, 1$  の



は、例えば市販されている IRG-002, IRG-003 (いずれも日本化薬(株)製商品名)等がある。



但し、式中の  $R_1 \sim R_4$  はアルキル基又はフェニル基、 $X, Y$  は水素、アルキル基、ハロゲン基、 $M$  は  $\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}$  等の金属を示すものである。かかる金属錯体としては、例えば PA 1001 ~ 1006 (いずれも三井東圧ファイン(株)製商品名)、 $N$ -ビス(4-キシレン-4,5ジオール)ナトラ(4-ブチル)アンモニウム塩がある。

なお、上記一般式の色素を含む記録層の他に

第1図は、光情報記録媒体の基本構成を示すもので、基板1上に一般式の色素を含む記録層2を設けた構造である。記録、再生はレーザー光3を集光レンズにより記録層2上に0.8~1.5  $\mu\text{m}$ の大きさのスポットに集光して行なわれる。記録再生のレーザー光3は、記録層2から照射してもよいが、基板1が透明な材料からなる場合には基板1側から照射する方が一般的に汚れやゴミの影響を少なくできる。

第2図は、基板1と記録層2の間に中間層4を、記録層2上に保護層5を夫々設けた構造のものである。

第3図は、同一構成の2枚の媒体を記録層2が互に対向するようにスペーサ6を介して配置させたものである。なお、第3図中の7はエアギャップ、8はスピンドル穴である。かかる構成によれば、特性的に良好であり、更に記録層2への汚れやゴミの影響を抑制できる利点を有する。

更に、前述した第1図~第3図の構成におい

必要に応じて中間層、保護層を設けることができる。中間層は、接着性の向上と共に酸素、水分からの保護の目的で設けられ、主に樹脂又は無機化合物から形成される。樹脂としては、例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル、エステル、ニトロセルロース、カーボネート、エポキシ、エチレン、プロピレン、ブチラール等の単独もしくは共重合体等を用いることができ、必要に応じて酸化防止剤、紫外光吸収剤、レベリング剤や撥水剤等を含むことが可能である。これらは、スピナー法、ディッピング法、ドクターブレード法により形成される。無機化合物としては、例えば  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  等が用いられ、イオンビーム、電子ビーム、スパッタ法により薄膜が形成される。前記保護層も中間層と同様の構成をとり、光、酸素、水分からの記録層の保護、傷、ホコリ等からの保護のために用いられる。

次に、本発明の光情報記録媒体の構成例について図面を参照して説明する。

て、 $\text{Al}, \text{Ag}$  等及びその他の反射膜を基板と記録層の間に設けてもよい。

#### 〔発明の実施例〕

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

##### 実施例 1

上述した構造式(1)の色素をメチルエチルケトンで溶解し、2%溶液とした後、これをスピナーコータで厚さ1.2  $\mu\text{m}$ のガラス基板上に塗布、乾燥して厚さ70 nmの記録層を形成して記録媒体を製造した。

##### 実施例 2

上述した構造式(3)の色素を塩化メチレンで溶解し、2%溶液とした後、これをスピナーコータで厚さ1.2  $\mu\text{m}$ のガラス基板上に塗布、乾燥して厚さ80 nmの記録層を形成して記録媒体を製造した。

##### 実施例 3

上述した構造式(4)の色素に、バインダ樹脂としてのアクリル樹脂(三菱レーヨン社製:ダイヤナール BR-60)を10重量%添加し、これを



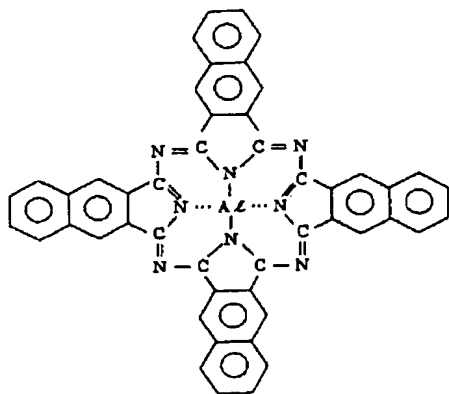
塩化メチレンで溶解して3%溶液とした後、この溶液をスピナーコートで厚さ1.2μmのガラス基板上に塗布、乾燥して厚さ80nmの記録層を形成して記録媒体を製造した。

#### 実施例 4

上述した構造式(7)の色素と赤外線吸収剤(日本火薬社製商品名; IRG-003)とを重量比で3:1の割合にて混合し、これをメチルエチルケトンで溶解して10%溶液とした後、この溶液をスピナーコートで厚さ1.2μmのガラス基板上に塗布、乾燥して厚さ80nmの記録層を形成して記録媒体を製造した。

#### 実施例 5

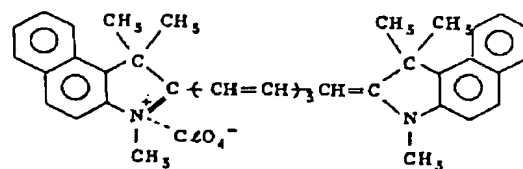
上述した構造式(1)の色素と下記構造式(12)の色素とを重量比で2:1の割合で混合し、これを実施例1と同様に溶解し、基板上に塗布、乾燥して厚さ75nmの記録層を形成し、記録媒体を製造した。



..... (12)

#### 比較例 1

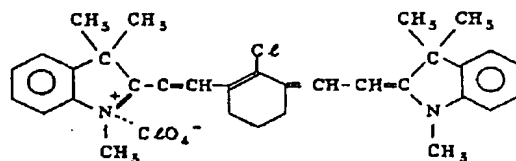
下記構造式(1)の色素を塩化メチレンで溶解して2%溶液とした後、この溶液をスピナーコートで厚さ1.2μmのガラス基板上に塗布し、乾燥して厚さ80nmの記録層を形成し、記録媒体を製造した。



..... (1)

#### 実施例 6

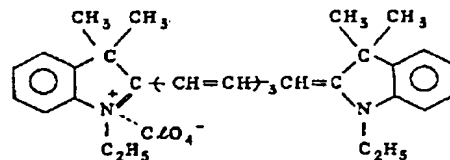
実施例1と同様な方法によりガラス基板上に構造式(1)の色素からなる厚さ60nmの記録層を形成した後、この記録層上に下記構造式(11)を示すアルミニウムナフタロシアンを真空度 $1.0 \times 10^{-5}$  Torrの条件下で真空加熱蒸着して厚さ30nmの反射性保護層を形成し、記録媒体を製造した。



..... (11)

#### 比較例 2

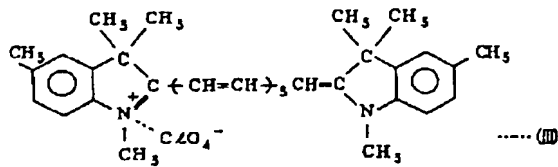
下記構造式(11)の色素を比較例1と同様な方法で溶解し、ガラス基板上に塗布、乾燥して厚さ70nmの記録層を形成し、記録媒体を製造した。



..... (11)

#### 比較例 3

下記構造式(11)の色素を比較例1と同様な方法で溶解し、ガラス基板上に塗布、乾燥して厚さ75nmの記録層を形成し、記録媒体を製造した。



しかして、本実施例 1～6 及び比較例 1～3 の記録媒体の記録層について、記録層側より波長 830 nm の光に対する反射率を分光光度計により測定した。また、各記録層について波長 830 nm の光に対する吸光度を測定した。更に、波長 830 nm の半導体レーザー光を媒体面出力 4 mW となるように直径 1.2 mm のスポットに集光し、この集光レーザー光を各記録媒体の基板側からその移動速度を 9 m/sec の条件下で書き込み、同レーザー光で再生出力 0.4 mW で再生を行なって記録感度（記録エネルギー閾値）及び再生信号の C/N 値を測定した。更に、本実施例 1～6 及び比較例 1～3 の記録媒体を 50℃、95% の雰囲気下に 150 時間放置し、放置前後の吸光度低下率、反射率低下率を測定する耐熱湿性試験

を行なった。各記録媒体に 25℃、60% の雰囲気下で 500 W タングステン光を 50 cm へだてて 100 時間照射し、タングステン光の照射前後での吸光度低下率、反射率低下率を測定する耐光試験を行なった。これらの結果を下記表に示した。

表

	有機色素	初期分光特性(波長830nm)		記録感度 (mJ/スポット)	C/N値 (dB)	成膜性	耐熱湿性試験		耐光性試験	
		吸光度	反射率(%)				吸光度低下率(%)	反射率低下率(%)	吸光度低下率(%)	反射率低下率(%)
実施例 1	構造式(1)	1.4	40	2.6	55	◎	7	4	5	4
2	(3)	1.4	38	2.8	56	◎	7	5	4	4
3	(4)	1.2	24	3.6	53	◎	3	3	2	4
4	(7)	1.3	32	2.9	54	◎	4	3	3	3
5	(1) + (2)	1.4	37	2.9	55	◎	4	4	3	4
6	(1) + (2)	1.2	32	3.1	54	◎	3	2	3	3
比較例 1	構造式(1)	2.0	35	2.4	52	△	7	4	8	6
2	(1)	0.9	45	2.9	50	△	22	19	31	25
3	(1)	1.1	39	2.9	52	○	19	17	23	25

〔 発 明 の 効 果 〕

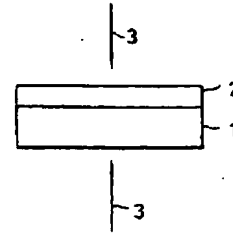
以上詳述した如く、本発明によれば高い反射率と高い記録感度を有し、光学的信号の書き込み、再生を安定して行なうことが可能で、かつ再生光や日光、湿度に対する安定性の高い無公害の光情報記録媒体を提供できる。

4. 図面の簡単な説明

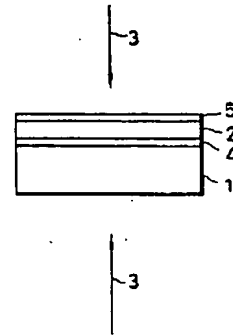
第 1 図～第 3 図は、夫々本発明の光情報記録媒体を示す概略図である。

1 … 基板、2 … 記録層、3 … レーザ光、4 … 中間層、5 … 保護層、6 … スペース。

出願人代理人 井理士 坪 井 淳



第 1 図



第 2 図

手 続 補 正 書

昭和 年 62. 1. 13 日

特許庁長官 黒田明雄殿

1. 事件の表示

特願昭 60-243371 号

2. 発明の名称

光情報記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(037) オリンパス光学工業株式会社

4. 代理人

東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 UBE ビル

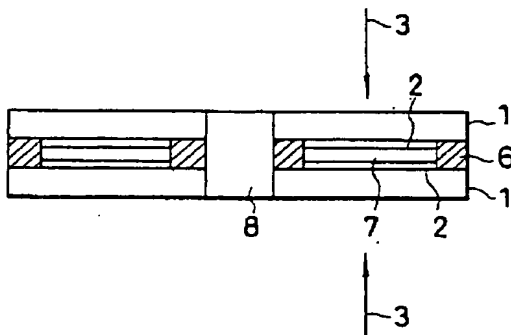
〒100 電話 03 (502) 3181 (大代表)

(8881) 井理士 坪 井 淳

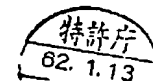
5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書



第 3 図



## 7. 補正の内容

(1). 明細書中第3頁10行目において、「(ex反射率、吸収率等)」とあるを「(例えば反射率、吸収率等)」と訂正する。

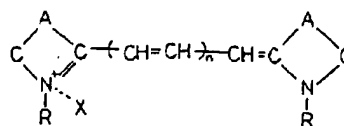
(2). 明細書中第3頁19～20行目において、「反面反射率が大きく熱伝導率が大きく比熱も大きい」という欠点がある。」とあるを「反面反射率が大きく、しかも熱伝導率が大きく、比熱も大きい等の欠点がある。」と訂正する。

(3). 明細書中第4頁8行目において、「吸収率が大きく熱伝導が小さく、生産性が良く」とあるを「吸収率が大きく、更に熱伝導率が小さく、加えて生産性が良く」と訂正する。

(4). 明細書中第5頁12行目において、「形成」とあるを「添加」と訂正する。

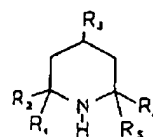
(5). 明細書中第6頁1行目の一般式を下記の如く訂正する。

記



(6). 明細書中第18頁4行目の一般式を下記の如く訂正する。

記



(7). 明細書中第19頁下から3行目において、「Nービス」とあるを「Niービス」と訂正する。

(8). 明細書中第25頁1行目の構造式を下記の如く訂正する。

記

